

Notions élémentaires de cristallographie

Sur quelques structures cubiques ou dérivées vues autrement

Jean Gaudé* maître de conférences

Dans la découverte des empilements et structures dérivées que nous faisons [1, 2], nous proposons une vision des mailles cristallines plus « proche » de la réalité que ce qu'il est habituel de trouver dans les manuels de cours. Il en résulte une exposition de l'architecture cristalline plus satisfaisante pour un lecteur novice. Le troisième et dernier volet de cette présentation va concerner quelques réseaux essentiellement cubiques avec, pour premier exemple, une structure qu'il n'est pas facile de trouver illustrée dans son intégralité, la structure spinelle, qui comporte il est vrai ... 56 atomes ! Notre façon d'aborder ce genre d'étude y démontre son intérêt.

Descriptions et illustrations

Le spinelle AB_2O_4

Pour comprendre le dessin représentant ce réseau (figure 1), il faut savoir que le cube renferme 8 molécules AB_2O_4 , et que l'empilement originel, à partir duquel se réalise le remplissage des sites tétraédriques et octaédriques par, respectivement, les atomes A et B, est basé sur l'oxygène. La figure présentée est le résultat de cette occupation.

Soit un cube à faces centrées (CFC) d'atomes A et d'arête a divisée dans les trois dimensions en huitièmes (symbole : le petit cube au premier plan).

Décalsés de cette façon de chaque face du grand cube, 8 cubes d'arête $2a/8$ sont disposés comme indiqué. Chacun de ces cubes contient, agencés de la même manière tétraédrique

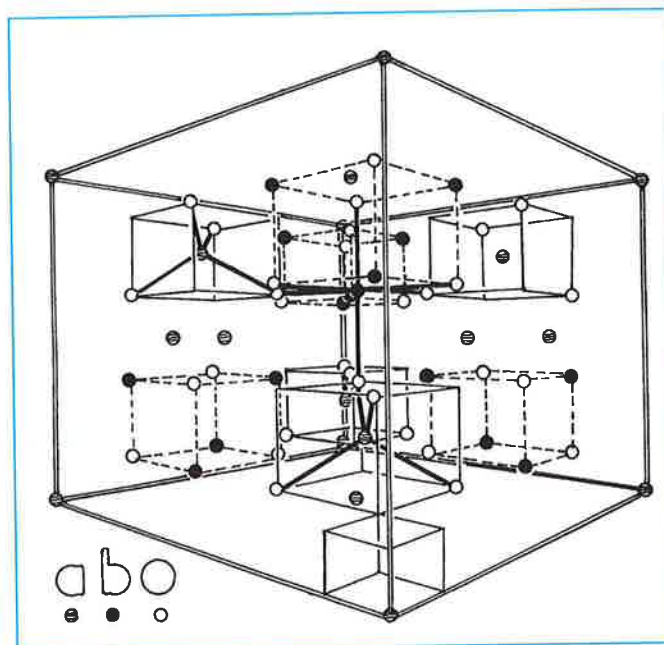


Figure 1 - Représentation de la structure spinelle (8 molécules AB_2O_4) sur la base d'un cube à faces centrées d'atomes de type A. Le petit cube d'arête $a/8$ au premier plan permet de mieux situer les autres cubes internes d'arête $2a/8$ qui, tous, contiennent les atomes d'oxygène selon la même disposition (celle-ci est au total de type CFC). Noter les tétraèdre AO_4 et octaèdre BO_4 . Voir texte pour l'environnement et la mesure de la place exacte de O.

partout, 4 atomes d'oxygène. Tout l'oxygène est ainsi représenté : $8 \times 4 = 32$ atomes.

Chacun de ces petits cubes incorpore en fait, alternativement, les motifs AO_4 et B_4O_4 comme parfaitement visible sur le croquis : A au centre de 4 cubes et B venant occuper les sommets restés libres auprès de l'oxygène dans les 4 autres cubes. D'où : $4 \times 1 = 4$ atomes A et, $4 \times 4 = 16$ atomes B.

En prenant en compte les 4 atomes A de l'empilement d'origine, la formule de la maille élémentaire est bien $A_8B_{16}O_{32}$.

Les traces de l'origine CFC de l'empilement des atomes d'oxygène sont visibles sur le dessin sous la forme d'un cube d'arête $6a/8$ (cf. face de droite).

La nature tétraédrique de l'environnement des atomes A étant définie et évidente sur le croquis, celle, octaédrique, des atomes B, qui possèdent donc 6 voisins O à une distance égale à $2a/8$, est précisée également sans difficulté.

* Université Rennes I, Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, URA 1495, Groupe de cristallographie, UFR/SPM, campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.69.73. Fax : 99.63.57.04.

Par ailleurs, en prenant en compte le cube AO_4 au premier plan et ses voisins immédiats, qui tous possèdent 4 sommets occupés par B, chacun peut voir (cet arrangement n'est pas tracé pour ne pas alourdir le dessin) que l'atome O est entouré par 1 A et 3 B.

Cette structure idéale n'est pas celle qui se rencontre dans la réalité, et ceci pour deux raisons :

- Les sites tétraédriques accueillent, en fait, des ions plus gros que l'espace offert, en conséquence de quoi, les tétraèdres gonflent, repoussant ainsi les O, d'où une déformation interne que l'on mesure selon la distance séparant un ion O de la face du grand cube, voisine donc de $3 a/8$, telle que celle qui apparaît sur le dessin, en juxtaposant sur la même verticale les arêtes $a/8$ et $2 a/8$ au premier plan.
- La disposition rigoureuse expliquée plus haut (A dans un tétraèdre, B dans un octaèdre) est qualifiée de directe ou normale. Lorsque, pour diverses raisons qu'il n'est pas utile de présenter ici, ce genre d'ordre ne se réalise pas, il se produit un échange *partiel ou total* des atomes A avec B caractéristique d'un type qualifié d'inverse ou indirect. Cette structure varie donc entre les formules moléculaires unitaires limites $A_{\text{tétra}}(BB)_{\text{octa}}O_4$ et $B_{\text{tétra}}(AB)_{\text{octa}}O_4$ avec un facteur d'inversion, que l'on introduit alors, égal au maximum à 0,5.

NaCl et CdCl₂

Il existe une filiation directe entre ces deux structures. La mettre en évidence est très simple si l'on aborde la première sur la base d'un empilement CFC d'ions métalliques (et non d'anions comme il est de règle - cf. ci-après) en considérant donc les couches caractéristiques de ce type ABCA..., ce qui amène à observer le cube selon une diagonale [1].

La structure NaCl

Elle dérive du remplissage de tous les sites octaédriques d'un empilement CFC d'ions Cl^- par des ions Na^+ . Le dessin de la figure 2, dans l'optique de la description de la structure $CdCl_2$, présente les divers plans parallèles occupés alternative-

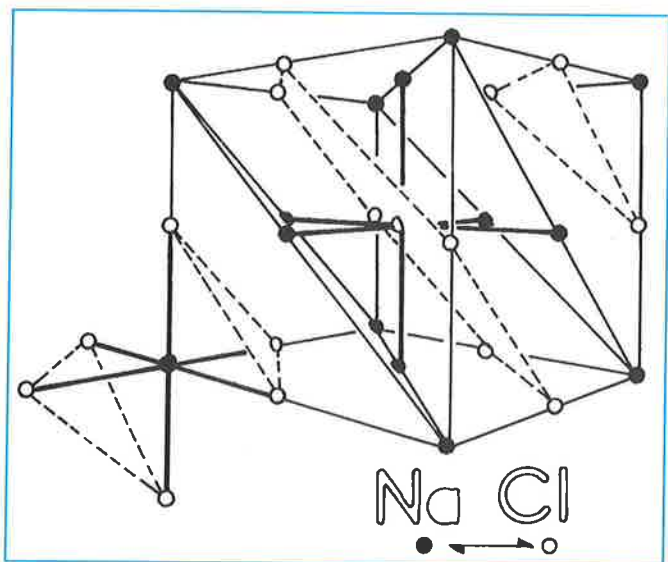


Figure 2 - Structure NaCl. Le cube est illustré de manière à faire apparaître les divers plans permettant de générer la structure $CdCl_2$ de la figure 3 (voir texte). Les environnements octaédriques des 2 types d'atomes sont indiqués.

ment par les anions ou les cations, en montrant que ceux-ci sont chacun en sites octaédriques de l'autre espèce (coordinences 6 : 6) tant et si bien qu'il est possible de prendre l'un ou l'autre des ions pour bâtir l'empilement originel, d'où le préambule à l'étude des deux structures.

Le cube $NaCl$ renferme 4 molécules.

La structure $CdCl_2$

La formule de ce composé montre, par rapport à celle qui vient d'être décrite, qu'il y a 2 fois plus de Cl^- que de Cd^{2+} , soit, en se référant à la structure $NaCl$, une succession des plans cations-anions qui de $Na Cl Na Cl Na Cl Na...$ se transforme en $Cd Cl \diamond Cl Cd Cl \diamond....$ dans laquelle \diamond indique l'absence d'un plan métallique. Il apparaît ainsi des entités $[Cl Cd Cl]$ que l'on qualifie du nom de feuillet.

Afin de retrouver un plan Cd final identique au plan Cd initial il est nécessaire de parcourir 2 cubes ainsi que le montre la figure 3. Celle-ci, pour des raisons de clarté et de vérité, est tracée en ne faisant figurer que les ions participant à l'édification de la maille c'est-à-dire que la succession des plans a été réduite de la manière suivante:

$Cd (Cl) \diamond Cl Cd (Cl) \diamond (Cl) Cd Cl \diamond (Cl) Cd$
 (Cl) étant un plan dont aucun ion n'est inclus dans le prisme référence. Comme on peut le voir, celui-ci est de type rhomboédrique (toutes les faces sont des losanges) et ne renferme qu'une molécule $CdCl_2$. Les voisins immédiats de Cl sont 3 Cd, et Cd est par définition dans un octaèdre de Cl (cf. maille $NaCl$). La structure est dite feuilletée et met en jeu des liaisons fortes ($Cd^{2+} - Cl^-$) intrafeuilletés et des liaisons plus faibles ($Cl^- - Cl^-$) interfeuilletés.

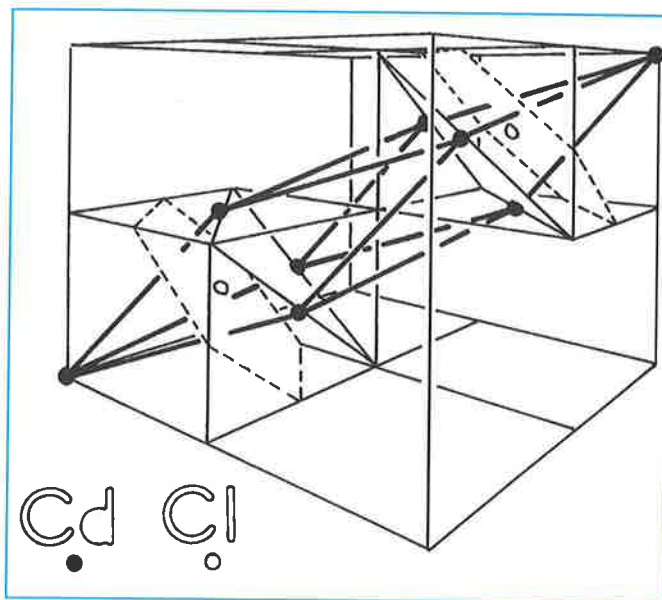


Figure 3 - Illustration de la façon de dériver la structure $CdCl_2$ de celle de $NaCl$. Comparer les divers plans avec ceux de $NaCl$: ceux qui sont montrés sont en partie dépouillés de leurs atomes, ceux qui sont absents le sont pour deux raisons (voir texte).

La structure blende ZnS

Il s'agit d'un cube de type CFC (contenant donc 4 molécules) dans lequel les deux éléments sont en sites tétra-

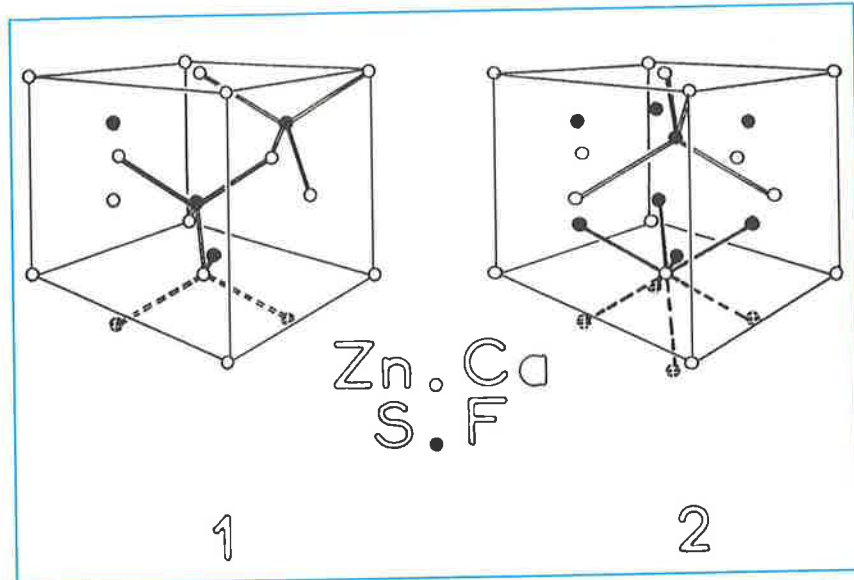


Figure 4 - Vue comparative de la géométrie cubique des structures ZnS blende (gauche) et CaF_2 (droite).
 1 : La blende est un réseau CFC dont la moitié des sites tétraédriques est occupée (coordinances 4 : 4). Si, en lieu et place de Zn et S, il n'y avait que des atomes de carbone, la structure diamant apparaîtrait.
 2 : La fluorine est un réseau CFC de Ca dont tous les sites tétraédriques sont occupés par le fluor, d'où les coordinances (dans l'ordre) 8 : 4.

édriques (alternativement 1 plein et 1 vide, le nombre égal d'anions et de cations imposant une occupation de la moitié des sites). La figure 4-1 illustre cette disposition qui est aussi celle du diamant lorsque tous les atomes sont du carbone.

La fluorine CaF_2

La maille élémentaire de ce fluorure est présentée habituellement comme résultant du remplissage, par les ions fluor, des sites tétraédriques d'un empilement CFC d'ions calcium. Le réseau cubique comporte donc 4 molécules, et le calcium est entouré par 8 ions fluor. C'est ce que montre le dessin de la figure 4-2 très proche sur le plan géométrique de la figure 4-1.

A l'origine de ce réseau on trouve, en fait, un empilement de plusieurs cubes simples d'ions fluor renfermant en leur centre, une fois sur deux (respect du rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^- = 1/2$), un ion calcium.

Nous vous proposons de réaliser, sous la forme d'un petit exercice, le passage de la seconde forme à la première, simplement à l'aide d'une projection sur un plan côté 0.

Imaginer une espèce de «Rubik's cube» constitué par $3 \times 3 \times 3$ cubes simples de fluor dont les centres sont occupés comme précisé plus haut par les atomes métalliques.

Projeter successivement chaque ensemble de 9 cubes de fluor ($3 \times 3 \times 1$), avec leurs ions calcium.

En reliant ceux-ci entre eux :

a - La première projection fait apparaître un carré de type centré.

b - La seconde montre que les ions calcium, situés donc uniquement au-dessus des centres des petits carrés de fluor restés vides en a forment eux aussi un carré dont les coins sont projetés au milieu des arêtes du carré premier formé de Ca.

c - La dernière, strictement identique à la première, dessine

un carré de Ca centré, exactement superposable au premier tracé.

Cet ensemble génère dans l'espace un cube à faces centrées d'ions calcium qui emprisonne 4 ions fluor (**par plan en gras**) dans la succession cotée (de bas en haut) résumant les projections effectuées :

O(F), 0,5(Ca), **1(F)**, 1,5(Ca), **2(F)**, 2,5(Ca), 3(F)

Remarque: il existe une variante de cette structure dans laquelle l'occupation cations anions est inversée (ex. : Li_2O). L'appellation est alors *anti-fluorine*.

Le structure CsCl

On la représente habituellement (figure 5) sous la forme de 2 cubes simples de césium et de chlore imbriqués l'un dans l'autre (coordinances 8 : 8). Ce type de réseau est dit simple (et non centré) car les atomes à l'origine du prisme n'ont pas leur équivalent au centre du cube.

Il y a (d'ailleurs) 1 seul motif CsCl dans un cube.

La structure perovskite ABO_3

Les deux représentations que nous avons faites sur la figure 6 permettent de mettre en évidence la façon de les déduire l'une de l'autre en même temps que les environnements de chaque espèce atomique. Il s'agit d'une structure cubique dans laquelle l'élément B est en site octaédrique d'oxygène (cube en traits pleins), tandis que (cube en pointillés) l'oxygène a pour voisins 2 atomes B, et A possède 12 voisins oxygène.

Cette deuxième représentation permet aussi de montrer la parenté étroite d'une autre espèce structurale, le type ReO_3 , qui est en fait une perovskite lacunaire en A (suppression de l'atome A du centre du cube).

Ces deux structures ABO_3 et BO_3 renferment 1 seule molécule par maille.

Conclusion

La présentation de la genèse et de l'aspect de quelques types structuraux de base en cristallographie que nous avons voulu

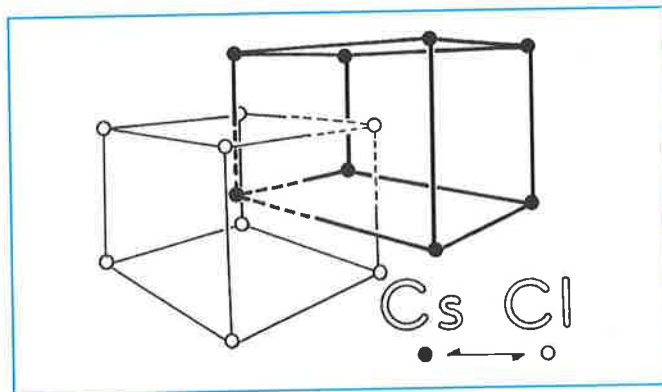


Figure 5 - Structure CsCl sous son double aspect à coordinances 8 : 8 ; cube simple de Cs^+ (ou Cl^-) dont le centre est occupé par Cl^- (ou Cs^+).

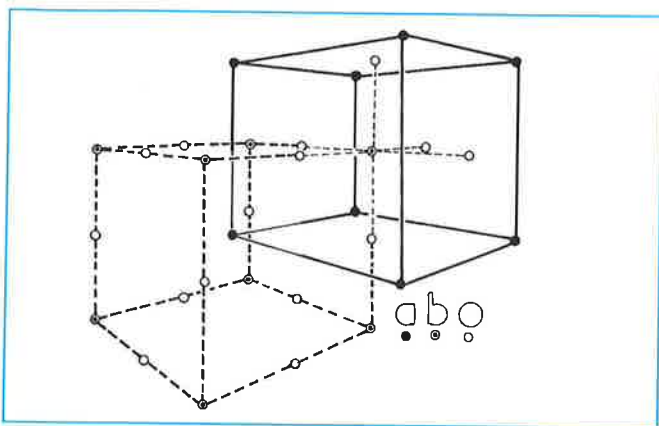


Figure 6 - Double représentation de la structure perovskite cubique ABO_3 permettant de découvrir toutes les coordinences : B dans un octaèdre de O (cube en traits pleins) et (cube en pointillés) O entre 2 B et A avec ses 3 x 4 premiers voisins O. L'absence de A au centre de ce second cube génère un réseau apparenté : $\diamond BO_3$, (avec \diamond = lacune de A) dont le prototype est ReO_3 .

concise, claire et avant tout explicite, se termine avec cette troisième partie.

Le moyen envisagé à l'origine était de proposer des schémas (empilements et occupations des sites qu'ils offrent) qui mettraient l'observateur, en l'occurrence l'étudiant, dans un contexte, lui permettant, moyennant un petit temps d'accoutumance quelquefois, de recevoir une information pratique aussi peu équivoque que possible.

Ce travail ne prétend pas être autre chose qu'une présentation parmi d'autres, mais il a pour lui le double mérite de la rigueur et du souci esthétique.

Références

- [1] Gaudé J., *L'Actualité Chimique*, 1989, novembre-décembre, p. 159-163.
 [2] Gaudé J., *L'Actualité Chimique*, 1994, juillet-août, p. 16-18.

SFC

Division Chimie du solide

Vth European Conference on Solid State Chemistry

Le Corum-Montpellier

4-7 septembre 1995

Cette Conférence se situe dans la continuation d'un cycle de conférences qui ont lieu tous les deux ans et permettent à la communauté des chimistes européens du Solide de se retrouver et de faire l'état de l'art dans leur champ d'activité. Tous les domaines de la chimie du solide seront donc abordés, qu'ils concernent les aspects expérimentaux, théoriques ou appliqués.

Deux types de communications seront présentées : 9 conférences plénières et des conférences de 20 minutes. Langue officielle : français (l'anglais pourra être utilisé).

Date limite de soumission des résumés de communications : 30 avril 1995.

Conférenciers pléniers : Jan Otto Carlson (Upsal, Suède), Stephen R. Elliot (Cambridge, Royaume-Uni), Arne Kjekshus (Oslo, Norvège), Philipp Gütlich (Mayence, Allemagne), Rüdiger Kniep (Darmstadt, Allemagne), Arndt Simon (Stuttgart, Allemagne), Clément Sanchez (Paris), Bernard Raveau (Caen), Claude Delmas (Bordeaux).

Une exposition de matériels, équipements, publications est prévue.

Renseignements : Secrétariat «Vth European Conference on Solid State Chemistry», Réf. : H 373, Laboratoire de physicochimie des matériaux solides, Université de Montpellier II, CC003, 2, place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5. Tél. : 67.14.33.43. Fax : 67.14.42.90.